



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 070 681 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
24.01.2001 Patentblatt 2001/04

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C03C 3/095**

(21) Anmeldenummer: **00115188.5**

(22) Anmeldetag: **13.07.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **23.07.1999 DE 19934072**

(71) Anmelder:  
• **Schott Glas**  
**55122 Mainz (DE)**  
Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

• **CARL-ZEISS-STIFTUNG**  
**trading as Schott Glas**  
**55122 Mainz (DE)**  
Benannte Vertragsstaaten:  
**GB**

(72) Erfinder:  
• **Lautenschläger, Gerhard, Dr.**  
**07743 Jena (DE)**  
• **Schneider, Klaus**  
**99520 Apolda (DE)**  
• **Kloss, Thomas**  
**07751 Jena (DE)**  
• **Sprenger, Andreas**  
**55122 Mainz (DE)**

(54) **Alkalifreies Aluminoborosilicatglas, seine Verwendungen und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft ein alkalifreies Aluminoborosilicatglas der Zusammensetzung (in Gew.—% auf Oxidbasis).

$\text{SiO}_2 > 60$  — 65;  $\text{B}_2\text{O}_3$  6,5 — 9,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14 — 21;  $\text{MgO}$  1 — 8;  $\text{CaO}$  1 — 6;  $\text{SrO}$  1 — 9;  $\text{BaO}$  0,1 — 3,5; mit  $\text{MgO}$  +  $\text{CaO}$  +  $\text{SrO}$  +  $\text{BaO}$  8 — 16;  $\text{ZrO}_2$  0,1 — 1,5;  $\text{SnO}_2$  0,1 — 1;  $\text{TiO}_2$  0,1 — 1;  $\text{CeO}_2$  0,01 — 1.

Das Glas ist besonders geeignet für die Verwendung als Substratglas in der Displaytechnik.

**EP 1 070 681 A1**

## Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein alkalifreies Aluminoborosilicatglas, beispielsweise für den Einsatz in der Displaytechnik und für andere Anwendungen, und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Die prinzipiellen Anforderungen an ein Glas, welches in der Displaytechnik, z.B. als Frontscheibe für einen flachen Bildschirm, eingesetzt werden soll, sind ausführlich von W. H. Dumbaugh, P. L. Bocko und F. P. Fehlner ("Glasses for flat-panel displays" in "High-Performance Glasses", hrsg. von M. Cable und J. M. Parker, Blackie and Son Limited, Glasgow und London, 1992) beschrieben worden. Die derzeit verfügbaren Gläser für TFT (Thin film transistor) -Anwendungen sind auch in dem Artikel "Advanced glass substrates for flat panel displays" von J. C. Lapp, P. L. Bocko und J. W. Nelson, Corning Research 1994 zusammengestellt. Die Güte der für Flachglassubstrate nötigen Eigenschaften, die maßgeblich die Präzision der Abbildungseigenschaften eines Systems beeinflussen, ergibt sich zum einen direkt aus der Glaszusammensetzung und zum anderen auch aus den Herstellungs-, Verarbeitungs- und Formgebungsverfahren und deren Vermögen, bestimmte Eigenschaften der Gläser wie Dickenprofil- und Ebenheitsparameter einzustellen, wobei die Verwendbarkeit der Verfahren häufig wieder durch die Glaszusammensetzung bzw. durch Glaseigenschaften limitiert ist.

[0003] Borosilicatgläser spielen bei einer Vielzahl von technisch orientierten Glasapplikationen eine herausragende Rolle. Besonders zeichnen sie sich durch hohe Temperaturwechsel- und Temperaturunterschiedsfestigkeit, geringe thermische Ausdehnung und gute Resistenz gegenüber aggressiven Reagenzien und Medien aus.

Damit sind Borosilicatgläser prinzipiell auch für den Einsatz als Substratglas in der Displaytechnik interessant, jedoch erfordert der Display-Herstellungsprozeß, beispielsweise für Thin Film Active Matrix Liquid Crystal Displays (TFT-AMLCD), sowie die gewünschte Anwendung ein ganz spezielles Eigenschaftsprofil der Gläser:

- ein an polykristallines Silicium angepaßter thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20/300}$  von 3,0 bis  $3,8 \times 10^{-6}/K$ . Insbesondere ein  $\alpha_{20/300}$  zwischen 3,0 und  $3,3 \times 10^{-6}/K$  bedeutet eine gute Dehnungsanpassung auch bis zu Temperaturen von 700 °C
- eine Temperatur bei der Viskosität  $10^{14,5}$  dPas von wenigstens 680 °C zur Sicherung einer hohen thermischen Prozeß- und Formstabilität des Glases während der Herstellung, insbesondere eines geringen Kompaktionsverhaltens (compaction, Schrumpf) des Glases in der Abkühlphase.
- eine alkalifreie Glaszusammensetzung, wobei ein Maximalgehalt an Alkalioxiden von  $\Sigma R_2O = 2000$  ppm tolerierbar ist, um eine Vergiftung der mikrostrukturierten Dünnfilm-Transistoren durch in die Halbleiterschicht eindiffundierende Alkaliionen zu vermeiden.
- eine hohe Hochtemperatur-Prozeßstabilität dokumentiert durch eine Transformationstemperatur  $T_g$  zwischen 710 °C und 780 °C.
- eine ausreichende chemische, d.h. hydrolytische, Säure- und Alkali-Beständigkeit gegenüber den beim Mikrostrukturierungsprozeß eingesetzten Reagenzien und Medien.
- eine möglichst geringe Dichte, d.h.  $\rho \leq 2,50$  g/cm<sup>3</sup>, um beim Trend zu großen Bildschirmformaten das Gesamtgewicht des Displays gering zu halten.

[0004] Darüber hinaus muß die visuelle Qualität der Glasscheiben, d.h. die Qualität bezüglich der Abwesenheit von kristallinen Einschlüssen, Knoten und Blasen sehr gut sein.

[0005] Dieses komplexe und umfangreiche Anforderungsprofil wird am ehesten durch Borosilicatgläser aus der Subfamilie der Erdalkali-Aluminoborosilicatgläser erfüllt. Die bekannten und kommerziell erhältlichen Gläser für TFT-AMLCD-Anwendungen gehören zu dieser Glasart; und so sind auch die Gläser der nachfolgend diskutierten Patentschriften bzw. -anmeldungen Vertreter dieser Gruppe. Jedoch weisen alle derzeit bekannten Gläser für Display-Anwendungen noch Nachteile auf und erfüllen nicht den gesamten Anforderungskatalog:

[0006] In der Patentschrift US 5,506,180 werden thermisch stabile und chemisch beständige Gläser u.a. für den Einsatz als TFT-Display-Glas beschrieben. Aufgrund der hohen  $B_2O_3$ -Gehalte von 10% und mehr und der niedrigen  $SiO_2$ -Anteile (46-56%) sind solche Gläser nicht ausreichend beständig gegen Salzsäure. Auch ihre Beständigkeit gegen flußsäurehaltige Lösungen ist nur mäßig. Die Anpassung der thermischen Ausdehnung an polykristallines Silicium ist unzureichend. Die Verarbeitungstemperaturen  $V_A$  von weniger als 1150° C sind zu niedrig, um alternativ zum Floatprozeß auch Ziehverfahren wie das Microsheet-Down-Draw-Verfahren oder das Overflow-Fusion-Verfahren anwenden zu können. Auch die angegebenen unteren Kühltemperaturen (Strain Point) von 642° C und weniger sind zu niedrig, um eine geringe "compaction" sicher zu stellen.

[0007] Die europäische Patentschrift EP 510 544 B1 beschreibt alkalifreie Gläser, die im Floatprozeß darstellbar sind und u.a. als Substrat für verschiedene Displays und Photomasken verwendet werden. Die Gläser besitzen nur sehr geringe  $B_2O_3$ -Anteile und sind BaO- und MgO-frei. Mit CaO-Gehalten von wenigstens 10 Gew.-% und SrO-Gehalten von wenigstens 11 Gew.-% weisen sie dennoch nachteilig hohe Erdalkali-Gehalte auf. Die thermische Ausdehnung der Gläser genügt mit  $4,5 - 6,0 \times 10^{-6}/K$  bereits nicht mehr den Anforderungen an hochwertige an polykristallines Sili-

cium angepaßte TFT-Displaygläser.

**[0008]** Die Patentschrift EP 527 320 B1 beschreibt Flachdisplay-Anzeigevorrichtungen mit einem Strontiumaluminosilicat-Glassubstrat mit einem Gehalt von wenigstens 21 Mol-% SrO. Die Glaszusammensetzungen für Gläser mit hoher Entglasungsstabilität scheinen speziell auf die Eignung zur Darstellung im Overflow-Fusion-Ziehverfahren ausgerichtet zu sein. Die Dichte der Gläser und ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient sind zu hoch.

**[0009]** In der japanischen JP 8-295530 A werden alkalifreie Glassubstrate beschrieben, deren Beständigkeit gegenüber Salzsäure aufgrund des hohen  $B_2O_3$ -Gehaltes (bis zu 15 Gew.-%) gering sein wird.

**[0010]** Auch in der PCT-Anmeldung WO 97/11919 und werden alkalifreie Glassubstrate beschrieben. Die verhältnismäßig  $SiO_2$ -armen Gläser sind MgO-frei bzw. -arm. Sie können jeweils bis zu 5 Gew.-% ZnO und  $TiO_2$  enthalten. ZnO kann durch seine Neigung zur Verdampfung aus der Glasoberfläche im Floatbad und anschließender Kondensation Glasfehler verursachen. Der mögliche hohe Gehalt an  $TiO_2$  wird bei Verwendung von herkömmlichen Rohstoffen einen braunen Farblich in den Gläsern bewirken, da das in üblichen Rohstoffen immer vorhandene  $Fe^{3+}$  mit  $Ti^{4+}$  einen braunen Farbkomplex bildet. Ähnliches gilt für die Glassubstrate aus WO 97/11920.

**[0011]** In der europäischen Patentanmeldung EP 714 862 A1 werden alkalifreie  $ZrO_2$ - und  $TiO_2$ -freie Gläser für den TFT-Flachdisplay-Einsatz beschrieben. Solche Aluminosilicatgläser mit relativ hohen  $SiO_2$ -Gehalten sind hochviskos, so daß eine effiziente Läuterung äußerst problematisch ist. Daher werden diese Gläser die geforderten hohen Anforderungen bzgl. der visuellen Qualität nicht aufweisen.

**[0012]** EP 672 629 A2 bzw. US 5,508,237 beschreiben Aluminosilicatgläser für Flachdisplays. Sie zeigen verschiedene Zusammensetzungsbereiche mit verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Diese Gläser sollen angeblich nicht nur mit dem Overflow-Fusion-Ziehverfahren, sondern auch mit anderen Flachglasherstellungsverfahren verarbeitbar sein. Jedoch werden insbesondere die Gläser, die eine an polykristallines Si angepaßten thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben, sehr hohe Verarbeitungstemperaturen  $V_A$  aufweisen, die sie für den Floatprozeß ungeeignet machen. Wie bei den bisher beschriebenen Gläsern wird auch hier die visuelle Qualität nicht hoch sein, da kein Weg zu einer effektiven, insbesondere einer floatverträglichen Läuterung, gezeigt wird. Die beispielhaft genannten Läutermittel  $Sb_2O_3$  und  $As_2O_3$  sind aufgrund ihrer leichten Reduzierbarkeit für den Floatprozeß ungeeignet. Gleiches gilt für die optionalen Glaskomponenten  $Ta_2O_5$  und  $Nb_2O_5$ .

**[0013]** Auch bei den alkalifreien Glassubstraten für TFT-AMLCD aus der JP 9-48632 A wird die visuelle Qualität nicht hoch sein, da lediglich  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ , MgO und BaO im Glas vorhanden sein müssen.

**[0014]** In der deutschen Patentschrift DE 38 08 573 C2 werden alkalifreie SrO- und  $B_2O_3$ -freie,  $SnO_2$ -haltige Aluminosilicatgläser beschrieben, die gut schmelzbar und kostengünstig läuterbar sind. Die Gläser zeigen eine hohe chemische Beständigkeit. Sie werden als Photomaskenglas verwendet. Ihr thermisches Ausdehnungsverhalten ist mit  $4,0 \times 10^{-6}/K$  noch nicht optimal an das von polykristallinem Si angepaßt. Durch ihre  $B_2O_3$ -Freiheit haben die Gläser einen für Flachglasherstellungsprozesse ungünstigen Temperatur-Viskositäts-Verlauf.

**[0015]** Die deutsche Patentschrift der Anmelderin DE 196 17 344 C1 beschreibt ebenfalls alkalifreie,  $SnO_2$ -haltige Gläser. Die Gläser besitzen einen niedrigen  $SiO_2$ -Anteil und sind  $TiO_2$ -frei. Mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca.  $3,7 \times 10^{-6}/K$  und einer sehr guten chemischen Beständigkeit sind diese Gläser geeignet für den Einsatz in der Displaytechnik. Es besteht jedoch noch Verbesserungsbedarf hinsichtlich einer wirtschaftlichen Darstellbarkeit im Float- und auch im Ziehverfahren, d.h. also hinsichtlich einer "universellen" Darstellbarkeit, sowie hinsichtlich der gewünschten Herabsetzung der thermischen Ausdehnung und der Dichte. Dies gilt auch für die  $TiO_2$ - und SrO-freien Gläser aus der deutschen Patentschrift der Anmelderin DE 196 036 98 C1.

**[0016]** In einer weiteren deutschen Patentschrift der Anmelderin, in DE 197 39 912 C1, werden bereits alkalifreie Aluminoborosilicatgläser mit vergleichsweise geringen  $SiO_2$ -Gehalten beschrieben, die als Substratgläser für derzeitige TFT-Displays sehr gut geeignet sind. Lediglich hinsichtlich der in Zukunft steigenden Anforderungen in Bezug auf eine geringe Dichte aufgrund größer werdender Bildschirmformate sowie auf eine möglichst genaue Dehnungsanpassung an polykristallines Silicium besteht noch Verbesserungsbedarf.

**[0017]** In WO 97/30001 werden Substrate für Solarzellen und TFTs beschrieben, die aus Gläsern oder Glaskeramiken auf der Basis eines Aluminosilicatglases bestehen, die eine thermische Stabilität von wenigstens 700 °C besitzen. Ihre Bestandteile und deren Zusammensetzungsbereiche können innerhalb eines sehr großen Rahmens variieren und variieren entsprechend auch in ihren Eigenschaften. Die Gläser können  $Cs_2O$  enthalten. Aufgrund ihrer  $B_2O_3$ -Freiheit werden die Gläser relativ hohe Dichten aufweisen und eine unzureichende Kristallisationsstabilität besitzen.

**[0018]** WO 98/27019 beschreibt Substrate für Flachglas - Displays und Photovoltaik - Vorrichtungen aus Gläsern, die einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{0-300}$  zwischen  $3,0 \times 10^{-6}/K$  und  $4,0 \times 10^{-6}/K$  und eine Temperatur bei  $10^{14,5}$  dPas von mehr als 600 °C besitzen und die aus  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$  und Erdalkalioxid (en) (10 - 25 Gew.-% RO) bestehen, wobei von den RO lediglich CaO zwingend vorhanden ist und SrO + BaO zwischen 0 und 3 Gew.-% beträgt. Bei einem solchen unausgewogenem Verhältnis zwischen kleinen Kationen und großen Kationen der Erdalkalien ist wiederum die Entglasungsfestigkeit nicht gut.

**[0019]** Die deutsche Offenlegungsschrift DE 196 01 922 A1 beschreibt alkalifreie  $SnO$ -haltige Gläser mit eher hohem  $B_2O_3$ -Gehalt und mit Erdalkalioxidanteilen, die in einem sehr großen Bereich variieren können.

[0020] JP 9-263 421 A und JP 10-454 22 A beschreiben alkalifreie Gläser für die Anwendung als Substrate in Flachdisplaysystemen, die im Floatverfahren verarbeitbar sind. Die aufgeführten Gläser weisen eher hohe Temperaturen bei der Viskosität  $10^2$  dPas auf, ein Zeichen für schlechte Schmelzbarkeit, was eine kostengünstige Herstellung unmöglich macht, da durch den nötigen Temperaturbereich auch sehr hohe Anforderungen an das Wannen- und Verteilermaterial hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit bestehen. Die Gläser aus JP 10-454 22 A sind  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{CeO}_2$ -frei. Die Dichte der  $\text{BaO}$ -haltigen Gläser ist mit  $\rho > 2,6\text{g/cm}^3$  relativ hoch. Die Gläser aus JP 9-263 421 A enthalten vorzugsweise kein  $\text{BaO}$  und sind  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{CeO}_2$ - und  $\text{SnO}_2$ -frei.

[0021] In JP 10-130034 A, JP 10-114538 A und JP 10-59741 A werden ebenfalls alkalifreie Gläser für eine Verwendung als Substratglas in Displays vorgestellt.

[0022] Ihre Bestandteile und deren Zusammensetzungsbereiche können allerdings innerhalb eines sehr großen Rahmens schwanken und variieren entsprechend auch in ihren Eigenschaften. Die Gläser können alle bis zu 10 Gew.-%  $\text{ZnO}$  enthalten, was für eine Darstellung im Floatverfahren ungünstig ist.

Die Gläser der JP 10-130034 A enthalten mindestens 0,05 Gew.-%  $\text{As}_2\text{O}_3$  und 0,05 Gew.-%  $\text{SnO}_2$ . Eine Darstellung im Floatverfahren scheidet aufgrund des  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Gehaltes aus. Durch die teilweise sehr geringen  $\text{SiO}_2$ -Gehalte (nur ca. 55 Gew.-%) in den Beispielgläsern entspricht auch die  $\text{HCl}$ -Beständigkeit nicht den Anforderungen, die an Flachglas— und Photovoltaik—Substrate gestellt werden.

JP 10-114538 A ersetzt die  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Läuterung in JP 10-130034 A durch  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und enthält deswegen bedingungsmaßig zwischen 0,05 und 3 Gew.-%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , was eine floatverträgliche Herstellung ebenfalls ausschließt.

In JP 10-59741 A sind 0,05 — 2,0 Gew.-%  $\text{SnO}_2$  alleiniges Läutermittel. Zusätze und/oder Komponenten, die das wertvolle Zinndioxid bis zur Läutertemperatur stabilisieren und die vorzeitige Sauerstofffreisetzung verhindern, werden in der Schrift nicht genannt. Aufgrund dieser Tatsache werden die Gläser nicht die für Display—Anwendungen geforderte hohe visuelle Qualität (Blasenfreiheit) aufweisen.

[0023] Es ist Aufgabe der Erfindung, Gläser bereitzustellen, die die genannten physikalischen und chemischen Anforderungen erfüllen, die an Gläser für Substrate für TFT-Displays, für MEMS (Microengineering and -mechanical systems), für waferbondfähige Isolatoren (SOI, Silicon on insulator) und für Dünnschicht-Solarzellen gestellt werden, Gläser, die einen prozeßgünstigen Verarbeitungstemperaturbereich sowie eine hohe Entglasungsstabilität aufweisen, so daß für ihre Herstellung - je nach spezifischem Anforderungsprofil für die genannten Substrat-Typen verschiedene Flachglas-Darstellungsverfahren wie Floatverfahren oder Ziehverfahren zur Anwendung kommen können. Damit werden auch die herstellbaren Dicken variabel in Bereich zwischen 30  $\mu\text{m}$  und einigen mm. Solche Gläser müssen gut schmelzbar und läuterbar sein.

[0024] Die Bildung von leicht flüchtigen Boratverbindungen wie Zinkborat, Bleiborat, Bariumaluminoborat, die die innere Glasqualität beeinträchtigen können, soll vermieden werden oder zumindest minimiert werden.

[0025] Zur Herstellung von Microsheet-Scheiben im Dickenbereich zwischen 30 und 50  $\mu\text{m}$  nach dem Microsheet-Down-Draw-Verfahren (MDD-Verfahren) sollten die Gläser gleichzeitig eine sehr hohe Entglasungsfestigkeit und bestimmte Verarbeitungstemperaturen  $V_A$  besitzen:

[0026] Geeignete Verarbeitungstemperaturen sind Temperaturen bei der Viskosität von  $10^4$  dPas von vorzugsweise 1260 bis 1320 °C. Eine Kenngröße für die Entglasungsstabilität bzw. Kristallisationsstabilität ist die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $v_{\text{max}}$  [ $\mu\text{m/h}$ ]. Sie gibt das größte beobachtete Längenwachstum der gebildeten Kristalle an: Bei einer Auftragung der Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  der Kristalle gegen die Temperatur  $T$  entspricht  $v_{\text{max}}$  der Wachstumsgeschwindigkeit bei der Temperatur des maximalen Kristallwachstums, bei  $K_{G_{\text{max}}}$ . Je kleiner  $v_{\text{max}}$  ist, desto weniger kristallines Volumen wird gebildet. Dieses  $v_{\text{max}}$  sollte hier nicht mehr als 10  $\mu\text{m/h}$  betragen.

[0027] Zur Herstellung von Glasscheiben für Display-Anwendungen im Microfloat-Verfahren, insbesondere von großformatigen, sollte die Temperatur bei der  $10^4$  dPas-Viskosität vorzugsweise zwischen 1250 und 1350 °C betragen. Leicht reduzierbare Glaskomponenten wie  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CdO}$  und auch  $\text{ZnO}$  sollten nicht in der Glaszusammensetzung enthalten sein, weil sie unter den reduzierenden Bedingungen im Floatbad zum elementaren Zustand reduziert werden können und einen grauen metallischen Oberflächenspiegel oder andere Mikrooberflächendefekte erzeugen können. Die Anforderungen an die Kristallisationsbeständigkeit sind hier nicht so hoch wie beim genannten MDD-Verfahren. So ist ein  $v_{\text{max}}$  von  $\leq 30 \mu\text{m/h}$  noch ausreichend.

[0028] Die oben genannte Aufgabe wird durch ein Glas gemäß Patentanspruch 1 und durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 7 gelöst.

[0029] Erfindungsgemäß liegen die drei glasbildenden Komponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in eng definierten Gehalten, also auch in einem engen Verhältnis zueinander vor: Der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt ist eher gering und beträgt wenigstens 6,5 Gew.-% und höchstens 9,5 Gew.-%. Bevorzugt ist eine Beschränkung auf weniger als 9 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 7 und 8,5 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt kann zwischen 14 und 21 variieren. Bevorzugt ist ein Gehalt von wenigstens 15 Gew.-% und höchstens 20 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von wenigstens 15,5 Gew.-% und höchstens 19,5 Gew.-%. Überraschenderweise kann der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ohne Nachteile hinsichtlich der Viskosität im Schmelzbereich relativ hoch sein, nämlich  $> 60 - 65$  Gew.-%, wodurch die chemische Beständigkeit (z.B. gegen 5%ige  $\text{HCl}$ ) deutlich verbessert wird und gleichzeitig auch eine niedrige Dichte gewährleistet

werden kann. Noch höhere Anteile würden die Viskosität im Schmelzbereich zu sehr erhöhen. Bevorzugt ist ein Anteil von wenigstens 60,5 Gew.-%, besonders bevorzugt ist ein Anteil von höchstens 62,5 Gew.-%. So werden die gewünschten niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  im Bereich von  $3,0$  bis  $3,8 \times 10^{-6}/K$  bei gleichzeitig geringer Dichte  $\rho$  von höchstens  $2,50 \text{ g/cm}^3$  erreicht werden. Der besonders bevorzugte Bereich von  $\alpha_{20/300} = 3,0 - 3,3 \times 10^{-6}/K$  wird durch einen hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Gehalt von wenigstens 18,0 Gew.-% bei gleichzeitigem  $\text{SiO}_2$  - Gehalt von wenigstens 60,5 Gew.-% erreicht. Aufgrund der wechselseitigen Beeinflussung von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Glasstruktur kann nur im genannten engen Bereich des  $\text{B}_2\text{O}_3$  - Gehaltes die gewünschte gute chemische und Kristallisations-Beständigkeit erzielt werden. Niedrigere  $\text{B}_2\text{O}_3$  - Gehalte erhöhen die Entglasungsneigung und erhöhen die thermische Ausdehnung durch direkte Beeinflussung der Al-Koordination, wo der Anteil an fünf- und sechsfach koordiniertem Aluminium zunimmt. Bei zu hohem Gehalt an  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nimmt die Beständigkeit gegen Salzsäure ab.

**[0030]** Das erfindungsgemäße Glas enthält relativ wenig Erdalkalioxide. Dadurch wird eine niedrige Dichte bei einem hohen Strain Point und einer geringen thermischen Ausdehnung erreicht. Sie liegen im Glas zu insgesamt wenigstens 8 Gew.-% vor. Bei einem noch geringeren Anteil wären die Temperaturen bei den im Schmelz- und Formgebungsbereich benötigten Viskositäten zu hoch. Ein ausgewogenes Verhältnis zwischen kleinen Kationen und großen Kationen der Erdalkalioxide wirkt sich positiv auf die Verarbeitungstemperatur und auf die Entglasungsstabilität aus. Daher enthält das Glas 1-8 Gew.-% MgO und 1-6 Gew.-% CaO sowie 0,1 - 3,5 Gew.-% BaO und 1-9 Gew.-% SrO. Der Gesamtanteil an MgO, CaO, SrO und BaO soll dabei auf maximal 16 Gew.-% beschränkt bleiben, da ansonsten die chemische Beständigkeit wieder abnimmt.

Die Verwendung von SrO ist gegenüber BaO bevorzugt, um die Dichte der Gläser gering zu halten. Würde auf die schweren Oxide BaO und SrO ganz verzichtet bzw. wäre ihr Anteil zu gering, so würde die Entglasungsneigung zunehmen und würden die Transformationstemperatur sowie die Temperatur bei der Viskosität von  $10^{14,5} \text{ dPas}$  sinken. Bei zu hohen Anteilen an BaO und SrO würde die Verarbeitungstemperatur inakzeptabel hoch. Die BaO-armen Gläser werden bevorzugt im Floatverfahren verarbeitet, während die BaO-reicheren Gläser aufgrund ihrer noch besseren Kristallisationsstabilität vorzugsweise im Ziehverfahren verarbeitet werden. Bevorzugt ist ein Erdalkali-Gehalt ( $\Sigma \text{RO} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ ) zwischen 9 und  $< 15$  Gew.-%, wobei die einzelnen Oxide in folgenden Anteilen vorliegen sollten: MgO 1-7 Gew.-%; CaO 1-5; SrO 2-8; BaO 0,5-3. Besonders bevorzugt sind 3-5 Gew.-% MgO; 2-5 CaO; 3-7 SrO und 0,6 -  $< 3$ , ganz besonders bevorzugt bis 1,5, BaO, bei 10 - 14 Gew.-% RO. Das Glas ist bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei von ZnO sowie von Alkalioxiden. Durch den speziellen Gehalt an großen Kationen ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) im Borosilicatgrundglas bei relativ hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Gehalten weisen die erfindungsgemäßen Gläser eine niedrige thermische Dehnung und sehr günstige Viskosität-Temperaturkurven, d. h. einen steilen Viskositätsverlauf im Transformationsbereich und einen flacheren Viskositätsanstieg im Verarbeitungsbereich auf.

**[0031]** Weiter enthält das Glas 0,1-1,5 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ .  $\text{ZrO}_2$  verbessert die chemische Beständigkeit. Bevorzugt ist ein Mindestgehalt von 0,2 Gew.-%. Der  $\text{ZrO}_2$  -Maximalgehalt ist durch Schwerlöslichkeit dieser Komponente begrenzt und beträgt bevorzugt 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 Gew.-%. Außerdem enthält das Glas 0,1 - 1 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ . Dadurch wird die sonst oft beobachtete Solarisationsneigung der Aluminoborosilicatgläser, d.h. die Abnahme der Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich aufgrund von UV-VIS-Strahlung, minimiert. Bevorzugt ist ein Gehalt von höchstens 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von wenigstens 0,2 Gew.-% und höchstens 0,4 Gew.-%.

Weiter enthält das Glas Zinnoxid, das im Glas im Redoxgleichgewicht  $\text{SnO}_2/\text{SnO}$  vorliegt und das Läutermittelfunktion hat, und zwar 0,1 — 1 Gew.-%, berechnet und eingesetzt als  $\text{SnO}_2$ . Bevorzugt ist ein Gehalt von wenigstens 0,2 Gew.-% und von höchstens 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt von höchstens 0,6 Gew.-%  $\text{SnO}_2$ .

**[0032]** Erfindungswesentlich ist neben dem  $\text{SnO}_2$  das Vorhandensein von 0,01-1,0 Gew.-%  $\text{CeO}_2$ . Durch die Kombination von  $\text{SnO}_2$  mit  $\text{CeO}_2$  wird das Redoxgleichgewicht  $\text{SnO}_2/\text{SnO}$  stabilisiert und wird eine für Aluminoborosilicatgläser außergewöhnlich gute Läuterwirkung erzielt, so daß die erfindungsgemäßen Gläser die geforderte hohe visuelle Qualität aufweisen. Außerdem stabilisieren  $\text{SnO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  in Verbindung mit  $\text{ZrO}_2$  die chemische Beständigkeit der Gläser. Bei höheren  $\text{CeO}_2$  - Gehalten nimmt allerdings die UV-Absorption zu, und die Absorptionskante verschiebt sich in den VIS-Bereich, so daß im Glas eine deutliche Gelbfärbung auftritt. Gleichzeitig fluoreszieren die Gläser merklich. Bevorzugt ist deshalb ein Gehalt von höchstens 0,5 Gew.-%.

Dieser relativ geringe  $\text{CeO}_2$  - Gehalt wird durch die Zugabe von Nitrat ermöglicht, das das Redoxgleichgewicht  $\text{SnO}_2/\text{SnO}$  in ausreichender Weise stabilisiert.

Erfindungsgemäß wird hier  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in Mengen zwischen 0,2 und 3 Gew.-% dem Gemenge zugegeben. Durch die starke Oxidationswirkung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  wird die Läutermittelkombination  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$  im Einschmelzbereich in ihrer vierwertigen Form stabilisiert, so daß eine zu frühzeitige Abgabe des Sauerstoffs, vermieden wird.

Beim Erreichen der Läutertemperatur steht dann ein deutlich größerer Anteil an vierwertigem  $\text{SnO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  für die Zersetzung zu  $\text{SnO}$  und  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  unter Sauerstofffreisetzung (= Läuterung) zur Verfügung, so daß eine außergewöhnlich gute visuelle Qualität der Gläser gefunden wurde.

**[0033]** Bevorzugt ist ein Zusatz von wenigstens 0,5 Gew.-%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , besonders bevorzugt von wenigstens 1,0 Gew.-%.

Durch den Zusatz von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  können gleichzeitig auch andere polyvalente Ionen in der Glasschmelze aufoxydiert werden. So wird die sehr gute Transmission der Gläser u.a. erst durch die Aufoxydation des  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ , das im Glas viel weniger intensiv als die zweiwertige Form färbt, ermöglicht.

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  zersetzt sich bei den hohen Temperaturen vollständig, so daß keine Rückstände die Glaseigenschaften beeinträchtigen.

[0034] U.a. weil also auf die Läutermittel Arsenoxid und Antimonoxid verzichtet werden kann und die Gläser bis auf unvermeidliche Verunreinigungen sowohl frei von diesen Komponenten als auch von den anderen leicht reduzierbaren Bestandteilen Bleioxid, Cadmiumoxid, Zinnoxid, Bismutoxid, Nioboxid, Tantaloxid und Phosphoroxid sind, sind diese Gläser nicht nur mit verschiedenen Ziehverfahren, sondern auch mit dem Floatverfahren verarbeitbar. Soll das letztgenannte Verfahren nicht zum Einsatz kommen, so kann das Glas unter nicht reduzierenden Bedingungen, beispielsweise im Down—Draw—Verfahren, als zusätzliche(s) Läutermittel bis zu 1,5 Gew.-%  $\text{As}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthalten. Auch der Zusatz von je 1,5 Gew.-%  $\text{Cl}^-$  (beispielsweise als  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ),  $\text{F}^-$  (z.B. als  $\text{CaF}_2$ ) oder  $\text{SO}_4^{2-}$  (z.B. als  $\text{BaSO}_4$ ) ist möglich. Die Summe aus  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  soll jedoch 1,5 Gew.-% nicht überschreiten. Durch den Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kann der Wassergehalt der Schmelze auch bei Verwendung relativ wasserreicher Rohstoffe (wie z.B.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oder  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , die ihrerseits das Einschmelzverhalten verbessern) erniedrigt werden, wodurch Reboilprobleme beim Absteigen und bei der Konditionierung des geläuterten Glases vermieden werden und das Ziel einer hohen visuellen Glasqualität (Blasen, Einschlüsse etc.) leichter erreicht werden kann.

Ausführungsbeispiele:

[0035] Aus herkömmlichen Rohstoffen wurden bei  $1640^\circ\text{C}$  Gläser in Tiegeln aus Quarzglas erschmolzen, die Schmelze wurde anderthalb Stunden bei dieser Temperatur geläutert, anschließend in induktiv beheizte Platintiegel umgegossen und zur Homogenisierung 30 Minuten bei  $1550^\circ\text{C}$  gerührt.

[0036] Die Tabellen zeigen in den Beispielen 1 bis 11 (Tabelle 1) erfindungsgemäße Gläser mit ihren Zusammensetzungen und ihren wichtigsten Eigenschaften sowie in den Vergleichsbeispielen A bis M (Tabelle 2) nicht erfindungsgemäße Gläser. Die verschiedenen chemischen Beständigkeiten werden folgendermaßen angegeben: Allseitig polierte Glasplättchen der Abmessungen 70 mm x 50 mm x 2 mm werden für die angegebene Zeitdauer bei der angegebenen Temperatur mit der jeweiligen Lösung behandelt, und der Gewichtsverlust (Abtragswert) wird bestimmt und in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  angegeben.

$\text{H}_2\text{O}$  Behandlung mit Wasser für 24 Stunden bei  $95^\circ\text{C}$ .

$\text{HCl}$  Behandlung mit 5%iger Salzsäure für 24 Stunden bei  $95^\circ\text{C}$ .

$\text{NaOH}$  Behandlung mit 5%iger Natronlauge für 6 Stunden bei  $95^\circ\text{C}$ .

"BHF" Behandlung mit 10%iger Flußsäurelösung für 20 Minuten bei  $20^\circ\text{C}$

[0037] Als Kenngrößen für die Kristallisationsneigung (Entglasungsneigung) bzw. -stabilität sind die Obere Entglasungsgrenze (Liquidustemperatur) OEG [ $^\circ\text{C}$ ] und die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $v_{\text{max}}$  [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ] angegeben.

Die Temperaturen für die Viskositäten  $10^{14,5}$  dPas,  $10^{13}$  dPas,  $10^{7,6}$  dPas und  $10^4$  dPas sind in den Tabellen als T 14,5; T 13; T 7,6 und T 4 bezeichnet.

Als weitere Eigenschaften der Gläser sind angegeben die Transformationstemperatur  $T_g$  [ $^\circ\text{C}$ ], der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20/300}$  [ $10^{-6}/\text{K}$ ] und die Dichte  $\rho$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].

**Tabelle 1**

Beispiele: Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) und wesentliche Eigenschaften von erfindungsgemäßen Gläsern.

	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	61,0	62,0	62,0	62,0	62,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,0	16,0	15,0	17,0	18,0
MgO	4,0	2,0	3,0	2,0	2,0
CaO	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
SrO	6,0	6,0	6,0	5,0	5,0
BaO	2,3	2,3	2,3	2,3	1,3
ZrO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
SnO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
CeO <sub>2</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,49	2,49	2,48	2,47	2,46
$\alpha_{20/300}$ [10 <sup>-6</sup> /K]	3,47	3,39	3,34	3,25	3,20
T <sub>g</sub> [°C]	712	720	730	735	740
T 4 [°C]	1303	1338	1346	1339	1345
T 7,6 [°C]	964	985	990	991	993
T 13 [°C]	739	739	744	742	745
T 14,5 [°C]	701	699	702	701	702
OEG [°C]	1150	1150	1100	1170	1170
$v_{\max}$ [μm/h]	6,9	6,2	4,0	9,5	n.b.
H <sub>2</sub> O [mg/cm <sup>2</sup> ]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
HCl [mg/cm <sup>2</sup> ]	0,5	0,45	0,49	0,38	0,36
NaOH [mg/cm <sup>2</sup> ]	1,38	1,36	1,35	1,35	1,28
"BHF" [mg/cm <sup>2</sup> ]	0,46	0,40	0,42	0,30	0,37

Fortsetzung von Tabell 1

5

	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	62,0	61,0	62,0	62,0	62,0	61,5	62,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0	8,0	8,0	8,0	7,2	7,5	8,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,0	15,0	16,0	16,0	14,5	18,5	15,5
MgO	2,0	4,0	2,0	2,0	3,0	3,0	3,0
CaO	2,0	5,0	4,0	5,0	4,6	2,0	5,5
SrO	5,0	4,5	5,0	4,5	4,0	5,0	4,0
BaO	0,3	0,8	1,3	0,8	3,0	0,8	0,8
ZrO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2
SnO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2
CeO <sub>2</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

25

$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,450	2,490	2,470	2,460	2,500	2,490	2,490
$\alpha_{20/300}$ [10 <sup>-6</sup> /K]	3,10	3,60	3,38	3,44	3,61	3,08	3,60
T <sub>g</sub> [°C]	746	710	724	725	712	748	710
T 4 [°C]	1335	1280	1327	1322	1307	1315	1290
T 7,6 [°C]	1005	948	975	967	959	995	960
T 13 [°C]	751	728	738	734	728	745	725
T 14,5 [°C]	705	691	697	683	689	692	688
OEG [°C]	n.b.	1170	1170	1170	1170	1170	1150
$v_{\max}$ [μm/h]	7,1	10,0	4,0	4,7	9,0	8,2	5,0
H <sub>2</sub> O [mg/cm <sup>2</sup> ]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
HCl [mg/cm <sup>2</sup> ]	0,20	0,43	0,45	0,48	0,35	0,15	0,45
NaOH [mg/cm <sup>2</sup> ]	1,32	1,35	1,05	1,35	1,22	1,1	1,12
"BHF" [mg/cm <sup>2</sup> ]	0,30	0,30	0,40	0,40	0,32	0,6	0,66

45

50

55



**Tabell 2**

Vergleichsbeispiel : Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) und Eigenschaften von nicht erfindungsgemäßen Gläsern

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	57,0	55,8	59,0	59,5	59,5	59,5	59,5
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,0	10,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18,0	18,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
<b>MgO</b>	8,0	5,0	2,0	10,0	5,0	5,0	6,0
<b>CaO</b>	2,0	2,0	10,0	2,0	7,0	7,0	8,0
<b>BaO</b>	6,0	2,0	5,0	1,0	1,0	3,0	2,0
<b>SrO</b>	3,0	6,0	3,0	5,5	5,5	3,5	2,5
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	-	0,5	-	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>SnO<sub>2</sub></b>	1,0	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>CeO<sub>2</sub></b>	-	0,2	-	-	-	-	-
<b>ρ [g/cm<sup>3</sup>]</b>	2,61	2,54	2,61	2,59	2,59	2,59	2,58
<b>α<sub>20/300</sub> [10<sup>-6</sup>/K]</b>	4,0	3,6	4,5	4,0	4,2	4,2	4,1
<b>T<sub>g</sub> [°C]</b>	738	717	726	736	722	724	727
<b>T 4 [°C]</b>		1254			1230	1234	1215
<b>T 7,6 [°C]</b>		942					915
<b>T 13 [°C]</b>		729					716
<b>T 14,5 [°C]</b>		670					665
<b>OEG [°C]</b>	>1250	1150	>1250	>1250	>1250	>1250	>1250
<b>v<sub>max</sub> [μm/h]</b>	51	4,4	28	40	38	35	50
<b>H<sub>2</sub>O [mg/cm<sup>2</sup>]</b>	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
<b>HCl [mg/cm<sup>2</sup>]</b>	0,3	2,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<b>NaOH [mg/cm<sup>2</sup>]</b>	0,6	1,1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6
<b>"BHF" [mg/cm<sup>2</sup>]</b>	0,1	0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Fortsetzung von Tabelle 2

	H	I	J	K	L	M
SiO <sub>2</sub>	58,0	59,8	59,0	65,0	58,0	59,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	9,3	-	-	-	8,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,0	14,5	17,0	21,0	17,0	15,0
MgO	6,0	2,0	7,0	8,0	9,0	6,0
CaO	8,0	2,0	6,5	-	4,0	2,0
BaO	2,0	7,0	2,5	7,0	3,5	2,3
SrO	2,0	4,0	-	-	7,0	6,0
ZrO <sub>2</sub>	1,0	0,5	8,0	-	-	0,5
SnO <sub>2</sub>	1,0	0,2	-	-	0,5	0,5
TiO <sub>2</sub>	-	0,5	-	-	0,5	0,5
CeO <sub>2</sub>	-	0,2	-	-	0,5	0,2
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,60	2,53	2,72	2,56	2,72	2,54
$\alpha_{20/300}$ [10 <sup>-6</sup> /K]	4,1	3,6	3,90	3,15	4,3	3,7
T <sub>g</sub> [°C]	735	704	738	822	760	708
T 4 [°C]	1224	1316	1230	> 1400	n.b.	1252
T 7,6 [°C]	921	959	944	n.b.	n.b.	936
T 13 [°C]	710	714	754	n.b.	n.b.	724
T 14,5 [°C]	661	660	n.b.	n.b.	n.b.	666
OEG [°C]	>1250	1150	n.b.	>1300	n.b.	1210
max [µm/h]	62	4,4	5,3	>1000	n.b.	7,3
H <sub>2</sub> O [mg/cm <sup>2</sup> ]	0,02	0,01	< 0,1	n.b.	n.b.	0,01
HCl [mg/cm <sup>2</sup> ]	0,1	0,4	0,8	n.b.	n.b.	0,8
NaOH [mg/cm <sup>2</sup> ]	0,5	1,2	0,9	n.b.	n.b.	1,0
"BHF" [mg/cm <sup>2</sup> ]	0,1	0,5	0,3	n.b.	n.b.	0,6

[0038] Weiter wurde auch die Wirksamkeit der Läuterung der Schmelzen, d.h. die visuelle Qualität des Glases, durch Zählung der im erkalteten Glas enthaltenen Blasen beurteilt. Dabei bedeuten die Symbole in Tabelle 3 im einzelnen

- xx Blasenzahl > 500 pro kg Glas  
 x Blasenzahl > 100 ... 500 pro kg Glas  
 +/- Blasenzahl 50 ... 100 pro kg Glas  
 + Blasenzahl < 50 pro kg Glas

[0039] Tabelle 3 verdeutlicht den guten Einfluß des NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Zusatzes zum Gemenge beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren mit dem ansonsten üblichen Verfahrensschritten, Gemengezubereitung (Gemengeeinlegen), Schmelzen, Läutern, Homogenisierung, Heißformgebung, d. h. Verarbeitung in z. B. Zieh- oder auch Floatverfahren, auf die visuelle Qualität der Gläser.

**Tab lle 3**

**Visuelle Qualität der Gläser (Beispiele 1 – 12 mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Zusatz und teilweise auch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zusatz zum Gemenge, Vergleichsbeispiele A – M) (Zusammensetzungen s. Tabelle 1 und 2).**

Gew.-%	1	2	3	4	5	6
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,2	0,5	1,0	1,0	1,5	1,5
NH <sub>4</sub> Cl	-	0,2	-	-	-	0,5
Visuelle Qualität	+	+	+	+	+	+

  

Gew.-%	7	8	9	10	11	12
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,5	0,5	2,0	2,0	2,0	2,0
NH <sub>4</sub> Cl	0,5	1,0	1,5	-	0,5	-
Visuelle Qualität	+	+	+	+	+	+

  

Gew.-%	A	B	C	D	E	F
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
NH <sub>4</sub> Cl	-	-	-	-	-	-
Visuelle Qualität	x	+/-	x	x	x	x

  

Gew.-%	G	H	I	J	K	L	M
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-
NH <sub>4</sub> Cl	-	-	-	-	-	-	-
Visuelle Qualität	x	x	+/-	xx	xx	+/-	+/-

**[0040]** Auch die Gläser aus den Vergleichsbeispielen besitzen jeweils einzelne sehr gute Eigenschaften, jedoch erfüllt - im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Gläsern - keines der Vergleichsgläser das gesamte Anforderungsprofil an ein Displaysubstratglas für TFT-Anwendungen: zu geringe  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Anteile verringern die Entglasungsstabilität und setzen die thermische Ausdehnung herauf (Beispiele A, C-H). Ein zu hoher Gehalt an  $\text{B}_2\text{O}_3$  setzt die Beständigkeit gegen Salzsäure herab (Beispiel B). Beispiel I verdeutlicht die Notwendigkeit eines ausgewogenen Verhältnisses von kleinen Erdalkalitionen zu großen: Bei einer "richtigen" Gesamtmenge an Erdalkalioxiden, aber zuviel BaO, ist die Verarbeitungstemperatur sehr hoch. Die  $\text{B}_2\text{O}_3$ -freien Vergleichsbeispiele J, K und L besitzen entweder eine viel zu schlechte Entglasungsbeständigkeit oder sind in bezug auf ihre thermische Ausdehnung nicht gut genug an polykristallines Silicium angepaßt. Das Vergleichsbeispiel M mit zu niedrigem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt (wie auch A-J und L) und zu hohem RO-Gehalt (wie auch A, C-H und L) weist wie die anderen Beispiele eine zu hohe Dichte auf. Auch  $T_g$  und  $T$  14,5 sind noch nicht hoch genug, um die hohen Anforderungen an die Gläser zu erfüllen.

**[0041]** Dagegen vereinen die erfindungsgemäßen Gläser mit ihrem eng definierten Zusammensetzungsbereich sämtliche diskutierten Eigenschaften in sich:

- Ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha_{20/300}$  zwischen  $3,0$  und  $3,8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) ist sehr gut an polykristallines Sili-

cium angepaßt

- Ihre Dichte ist sehr gering ( $\rho \leq 2,50 \text{ g/cm}^3$ )
- Ihre chemische Beständigkeiten sind ausgezeichnet. (z. B. Gewichtsverlust von höchstens  $1,0 \text{ mg/cm}^2$  nach 24 stündiger Behandlung in 5%iger Salzsäure bei  $95^\circ\text{C}$ )
- 5 • Sie besitzen eine ausreichende Solarisationsstabilität.
- Sie besitzen günstige Verarbeitungstemperaturen. (Temperatur bei der Viskosität  $10^4 \text{ dPas}$  zwischen  $1280^\circ\text{C}$  und  $1350^\circ\text{C}$ )
- Die Temperatur bei der Viskosität von  $10^{14,5} \text{ dPas}$  beträgt wenigstens  $680^\circ\text{C}$ . Die Transformationstemperatur  $T_g$  beträgt zwischen  $710^\circ\text{C}$  und  $780^\circ\text{C}$
- 10 • Die Gläser sind alkalifrei.
- Die Gläser besitzen eine sehr gute Kristallisationsbeständigkeit.
- Die Gläser lassen sich aufgrund ihres Temperatur-Viskositätsverlauf und ihrer geringen Kristallisationsneigung, solange sie frei von leicht reduzierbaren Bestandteilen sind, sowohl mit verschiedenen Ziehverfahren als auch mit dem Floatverfahren verarbeiten. Es versteht sich jedoch, daß ein konkretes Glas aus dem erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereich aufgrund seines ganz speziellen Eigenschaftsprofils für das eine Verfahren noch besser geeignet ist als für das andere. Dem Fachmann ist es leicht möglich, aufgrund der hier gemachten Angaben das für die jeweilige Anwendung und die speziellen Bedürfnisse optimale Glas auszuwählen.
- 15 • Die Gläser besitzen aufgrund der ausgewogenen Kombination an Bestandteilen, insbesondere an Läutermitteln, die durch den Zusatz von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und/oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in ihrer Wirkung verstärkt werden können, eine sehr gute visuelle Qualität. Durch den Anteil an zugesetztem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kann gleichzeitig der Wassergehalt des Glases beeinflusst werden.
- 20 • Durch den Zusatz des starken Oxidationsmittels  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  wird im Glas gleichzeitig die dreiwertige Form des Eisen—Ions stabilisiert, was zur Erhöhung der Transmission beiträgt.
- Die zu Scheiben verarbeiteten Gläser besitzen eine hohe Qualität hinsichtlich Warp (Scheibenverwölbung bzw. Scheibenverbiegung), Waviness (Feinwelligkeit der Scheibenoberfläche), Roughness (Mikrorauhigkeit der Scheibenoberfläche), Planität und Dickenkonstanz (in—plate thickness variation)
- 25

[0042] Aufgrund dieses Eigenschaftsprofils sind die erfindungsgemäßen Gläser hervorragend geeignet für die Verwendung als Substratgläser in der Displaytechnik, insbesondere in der TFT-Displaytechnik, und in der Dünnschichtphotovoltaik sowie für MEMS und für SOI.

#### Patentansprüche

1. Alkalifreies Aluminoborosilicatglas, das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:

$\text{SiO}_2$	> 60 - 65
$\text{B}_2\text{O}_3$	6,5 - 9,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14 - 21
$\text{MgO}$	1 - 8
$\text{CaO}$	1 - 6
$\text{SrO}$	1 - 9
$\text{BaO}$	0,1 - 3,5
mit $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	8 - 16
$\text{ZrO}_2$	0,1 - 1,5
$\text{SnO}_2$	0,1 - 1
$\text{TiO}_2$	0,1 - 1
$\text{CeO}_2$	0,01-1

2. Aluminoborosilicatglas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

5

10

15

20

SiO <sub>2</sub>	60,5 - 65,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5 - 9,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 - 20
MgO	1 - 7
CaO	1 - 5
SrO	2 - 8
BaO	0,5 - 3
mit MgO + CaO + SrO + BaO	9 - 15
ZrO <sub>2</sub>	0,2 - 1
SnO <sub>2</sub>	0,2 - 0,8
TiO <sub>2</sub>	0,1 - 0,5
CeO <sub>2</sub>	0,01 - 0,5

3. Aluminoborosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2,  
gekennzeichnet

25 durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

30

35

40

45

SiO <sub>2</sub>	60,5 - 62,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0 - 8,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,5 - 19,5
MgO	3 - 5
CaO	2 - 5
SrO	3 - 7
BaO	0,6 - 1,5
mit MgO + CaO + SrO + BaO	10 - 14
ZrO <sub>2</sub>	0,2 - 0,6
SnO <sub>2</sub>	0,2 - 0,6
TiO <sub>2</sub>	0,2 - 0,4
CeO <sub>2</sub>	0,01 - 0,5

4. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3  
dadurch gekennzeichnet,  
50 daß es zusätzlich enthält:

55

As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 1,5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 1,5
Cl <sup>-</sup>	0 - 1,5

(fortgesetzt)

F <sup>-</sup>	0 - 1,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0 - 1,5
mit $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Cl}^- + \text{F}^- + \text{SO}_4^{2-} \leq 1,5$	

5

5. Auf einer Floatanlage herstellbares Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei ist von Arsenoxid, Antimonoxid, Bleioxid, Cadmiumoxid, Zink-  
oxid, Bismutoxid, Nioboxid, Tantaloxid und Phosphoroxid.
6. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5,  
das einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $3,0$  und  $3,8 \times 10^{-6}/\text{K}$ , eine Temperatur bei der  
Viskosität  $10^{14,5}$  dPas von wenigstens  $680^\circ\text{C}$ , eine Temperatur bei der Viskosität  $10^4$  dPas zwischen  $1270^\circ\text{C}$  und  
 $1350^\circ\text{C}$ , eine Transformationstemperatur  $T_g$  zwischen  $710^\circ\text{C}$  und  $780^\circ\text{C}$ , eine Dichte  $\rho$  von höchstens  $2,50 \text{ g/cm}^3$   
und einen Gewichtsverlust von höchstens  $1,0 \text{ mg/cm}^2$  nach 24stündiger Behandlung in 5%iger Salzsäure bei  $95^\circ\text{C}$   
aufweist.
7. Verfahren zum Herstellen eines Glases gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 mit den Verfahrensschritten Gemen-  
gezubereitung, Schmelzen, Läutern, Homogenisieren, Heißformgebung  
dadurch gekennzeichnet,  
daß dem Gemenge  $0,2 - 3 \text{ Gew.-% NH}_4\text{NO}_3$  zugesetzt werden.
8. Verwendung des Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Substratglas in der  
Displaytechnik.
9. Verwendung des Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Substratglas in der TFT-  
Displaytechnik.
10. Verwendung des Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Substratglas in der  
Dünnschicht-Photovoltaik.

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 11 5188

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	EP 0 901 990 A (SCHOTT GLAS ;ZEISS STIFTUNG (DE)) 17. März 1999 (1999-03-17) * Zusammenfassung * * Beispiele *	1-10	C03C3/095
A	DE 196 01 922 A (WATZKE ECKHART DIPL ING) 17. Juli 1997 (1997-07-17) * Zusammenfassung * * Seite 3, Zeile 30 - Zeile 36 * * Tabelle 1 *	1-10	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199717 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1997-188222 XP002150380 & JP 09 048632 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO), 18. Februar 1997 (1997-02-18) * Zusammenfassung *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>18. Oktober 2000</b>	Prüfer <b>Grenette, S</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.02 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 5188

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 18-10-2000.  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-10-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0901990 A	17-03-1999	DE 19739912 C	10-12-1998
		JP 11157869 A	15-06-1999
		SG 67539 A	21-09-1999
		US 6096670 A	01-08-2000
DE 19601922 A	17-07-1997	KEINE	
JP 9048632 A	18-02-1997	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82